

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-226722

(43)Date of publication of application : 21.08.2001

(51)Int.Cl. C22C 1/00
// C22C 19/00
C22C 23/00
C22C 28/00
H01M 4/38

(21)Application number : 2000-035203 (71)Applicant : TOSHIBA CORP
(22)Date of filing : 14.02.2000 (72)Inventor : KAWASHIMA FUMIYUKI
ARAI TOMOHISA

(54) METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN STORAGE ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress compositional variations caused by the evaporation of Mg at the time of producing a hydrogen storage alloy composed of Mg, Ni and rare earth elements as the main constituting elements, to facilitate the control of the alloy composition and moreover to increase the productivity on a level of mass-production.

SOLUTION: At the time of producing a hydrogen storage alloy composed of Mg, Ni and rare earth elements as the main constituting elements, a rare earth-Mg series master alloy is added to molten Ni or a molten rare earth-Ni series alloy to produce a rare earth-Mg-Ni series alloy having a desired composition. As the rare earth-Mg series master alloy, for example, an alloy containing Mg in a range of 1 to 95% by atomic ratio is used. As the molten metal for dissolving the rear earth-Mg series master alloy, for example, a molten rare earth-nickel series alloy containing rare earth elements in a range of 5 to 15% by atomic ratio is used.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the hydrogen storing metal alloy which uses magnesium, nickel, and a rare earth element as main composing elements.

[0002]

[Description of the Prior Art]The hydrogen storing metal alloy of a LaNi_5 system which is a rare earth-nickel system intermetallic compound which makes a CaCu_5 type crystal a main phase as a nickel hydrogen secondary battery, Or the thing of a structure provided with the negative electrode containing the hydrogen storing metal alloy which makes a main phase Ti, Zr, and the Laves phase that contains V and nickel as a composing element is put in practical use.

[0003]Many rare earth-nickel system intermetallic compounds are considered as existence besides the LaNi_5 system. For example, it is indicated that the intermetallic compound which contains a rare earth element so much more than AB5 type carries out occlusion of a lot of hydrogen near ordinary temperature than AB5 type to Mat. Res. Bull., 11, and 1241 (1976). It is reported that the Mg-nickel-rare earth system alloy which has the presentation replaced by some rare earth elements of the rare earth-nickel system alloy with Mg carries out occlusion of a lot of hydrogen gas (for example, Yasuaki Osumi, soda and chlorine, 34, 447 (1983)).

[0004]Since an $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{nickel}_2$ system alloy has high stability with hydrogen among the above-mentioned Mg-nickel-rare earth system alloys, there is a problem that the releasing speed of hydrogen is very small (J. Less-Common Met, 73, 339 (1980) references). Although the hydrogen storing metal alloy which has PuNi_3 structure by Mg_2LaNi_9 presentation is indicated to JP,11-217643,A, Although a hydrogen storage capacity also has many these Mg-

nickel-**** system alloys, it has the problem that the releasing speed of hydrogen is very small.

[0005]On the other hand, to JP,11-323469,A. Mg, nickel, and a rare earth element are used as main composing elements, compared with a LaNi_5 system hydrogen storing metal alloy, there is each of per volume and hydrogen storage capacities [many] per mass, and activation is quicker than a Laves phase system hydrogen storing metal alloy, and the hydrogen storing metal alloy excellent in the high charging and discharging characteristic is indicated.

Compared with the rechargeable battery which it had, the negative electrode which contains a LaNi_5 system hydrogen storing metal alloy by using the negative pole material containing this hydrogen storing metal alloy with high capacity. And it becomes possible to manufacture the rechargeable battery which has a high charging and discharging characteristic superior to the rechargeable battery provided with the negative electrode containing a Laves phase system hydrogen storing metal alloy.

[0006]In manufacturing the hydrogen storing metal alloy which uses as main composing elements Mg, nickel, and a rare earth element which were described above, Since Mg metal cannot be directly added to an elevated-temperature molten metal, a rare earth-nickel system hardener and a Mg-nickel system hardener are used, for example as an alloy material, Weighing and after blending, it dissolves by high-frequency induction heating in an inert gas atmosphere, and casting to a metallic mold etc. is performed, so that it may become the composition ratio of a request of these.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, by the manufacturing method of the hydrogen storing metal alloy used as main composing elements, conventional Mg, nickel, and rare earth element. Since the Mg-nickel system hardener of the high-melting point is used as an alloy material, a melting temperature from it having to set up highly. In addition to being inferior to the productivity in a volume production level, there is a problem that the composition change of the alloy by evaporation of Mg is large, and control of alloy composition is difficult compared with a LaNi_5 system alloy.

[0008]In manufacturing the hydrogen storing metal alloy which was made in order to cope with such a technical problem, and uses Mg, nickel, and a rare earth element as main composing elements, this invention controls the composition change by evaporation of Mg, and makes control of alloy composition easy, and. It aims at providing the manufacturing method of the hydrogen storing metal alloy which made it possible to improve the productivity in a volume production level.

[0009]

[Means for Solving the Problem]As indicated to claim 1, a manufacturing method of a hydrogen

storing metal alloy of this invention Magnesium, In manufacturing a hydrogen storing metal alloy which uses nickel and a rare earth element as main composing elements, by adding a rare earth-magnesium system hardener to a nickel molten metal or a rare earth-nickel series molten metal, It is characterized by preparing a rare earth-magnesium nickel series alloy of a request presentation.

[0010]In a manufacturing method of a hydrogen storing metal alloy of this invention, as a hardener containing magnesium, Compared with the conventional magnesium nickel series hardener, a rare earth-magnesium system hardener of a low melting point is used, and a rare earth-magnesium nickel series alloy of a request presentation is prepared by adding this to a nickel molten metal or a rare earth-nickel series molten metal. Therefore, since molten metal temperature at the time of dissolving a hardener containing magnesium can be lowered, a composition change by evaporation of magnesium can be controlled and it becomes possible to be stabilized and to control alloy composition easily. Productivity in a volume production level can be improved.

[0011]As a manufacturing method of a hydrogen storing metal alloy of this invention was indicated to claim 2, it is an atomic ratio about magnesium. It is preferred to use a rare earth-magnesium system hardener contained in 1 - 95% of range. As for a rare earth-magnesium system hardener, as indicated to claim 3, it is preferred to have the melting point of the range of 600-1000 **. It becomes possible to obtain a rare earth-magnesium nickel series alloy of a request presentation often [accuracy] and easily by using a hardener which diluted magnesium with a rare earth element, and raised the melting point.

[0012]Although it is also possible to use nickel molten metal in a manufacturing method of a hydrogen storing metal alloy of this invention as a molten metal which dissolves a rare earth-magnesium system hardener, As indicated to claim 4, it is an atomic ratio about a rare earth element. By using a rare earth-nickel series molten metal included in 5 - 15% of range, it becomes possible to lower molten metal temperature further.

[0013]It is preferred to carry out a process of casting a molten metal of a rare earth-magnesium nickel series alloy of a request presentation in a manufacturing method of a hydrogen storing metal alloy of this invention as indicated to claim 5, and a process of heat-treating to an alloy after casting for uniformity and crystal structure control.

[0014]A manufacturing method of a hydrogen storing metal alloy of this invention is general formula: $(\text{Mg}_{1-x}\text{RE}_x)(\text{nickel}_{1-y}\text{T}_y)_z$ (among a formula), as indicated to claim 6. RE is as being chosen out of a rare earth element containing Y as it is few. One sort of elements, T is as being chosen out of Co, Mn, Fe, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, Cr, and B as it is few. One sort of elements are shown, x, y, and z -- respectively -- a number with which it is satisfied of $0 < x < 1$, $0 < y < 0.9$, and $3.0 < z < 4.0$ -- it is -- it is [as opposed to / especially / manufacture of a rare earth-magnesium nickel series alloy which has the presentation expressed substantially]

effective.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt for carrying out this invention is explained.

[0016] In the manufacturing method of the hydrogen storing metal alloy of this invention, a rare earth-Mg system hardener is prepared first, this is supplied to nickel molten metal or a rare earth-nickel system molten metal, and the hydrogen storing metal alloy of a request presentation is prepared. Here, since the rare earth-Mg system hardener as a hardener containing Mg is a low melting point compared with the conventional Mg-nickel system hardener, it can lower the molten metal temperature at the time of dissolving the hardener containing Mg. Thereby, the composition change by evaporation of Mg can be controlled and it becomes possible to control desired alloy composition easily. The productivity in a volume production level can be improved.

[0017] The Mg content in the rare earth-Mg system hardener mentioned above is an atomic ratio. It is preferred to consider it as 1 to 95% of range. When there is too little Mg content in a rare earth-Mg system hardener, the amount of hardeners added into a molten metal increases, the fall of molten metal temperature is caused, and the dissolution and casting become difficult. On the other hand, when there is too much Mg content in a hardener, the melting point of a hardener approaches it of Mg and it becomes easy to produce bumping at the time of the addition to a molten metal. The Mg content in the rare earth-Mg system hardener from these things is an atomic ratio. It is preferred to set it as 1 to 95% of range, it is 10 to 80% of range more preferably, and is 20 to 70% of range still more preferably. As for the composition ratio of a rare earth element and Mg, it is preferred to choose the presentation near a eutectic crystal from the purpose for which the temperature of a molten metal is reduced.

[0018] When in manufacturing a rare earth-Mg system hardener controlling evaporation of Mg, and diluting Mg with a rare earth element and raising the melting point, it is the melting point of a rare earth-Mg system hardener. It is preferred to set it as the range of 600-1000 **. By setting it as the range which described the melting point of the hardener above, the rare earth-Mg system alloy of a request presentation can be obtained easily. The more desirable range of the rare earth-Mg system hardener melting point is 650-900 **.

[0019] As a rare earth element in a rare earth-Mg system hardener, It is that it is few as being chosen out of La, Ce, Pr, Nd, and Y which have hydrogen absorption ability. It is preferred to use one sort of elements, and it is more preferred the misch metal (Mm) which is a rare earth mixture further, and to use especially La Rich's misch metal (Lm).

[0020] It dissolves, for example by the high-frequency induction heating in the inside of an inert gas atmosphere, and it manufactures by casting to a metallic mold etc., and a rare earth-Mg system hardener which was mentioned above can also be manufactured from the mixed salt ghost of rare earth-magnesium, etc. using fused salt electrolysis. Specifically carry out

weighing and so that it may become a rare earth element and the composition ratio of a request of Mg for example, in an inert gas atmosphere like argon atmosphere, The rare earth-Mg system hardener of the purpose presentation is manufactured by making it dissolve by high-frequency induction heating using a magnesia crucible etc., and casting this to a metallic mold etc.

[0021]Next, using an above-mentioned rare earth-Mg system hardener, nickel, a rare earth element, etc., weighing is carried out so that it may become the rare earth-Mg-nickel system alloy composition of a request of these. Here, especially when the manufacturing method of this invention manufactures the rare earth-Mg-nickel system alloy which can apply Mg, nickel, and a rare earth element to the manufacture of various hydrogen storing metal alloys used as main composing elements or by which a presentation is especially expressed with the following general formula, it is effective.

[0022]

General formula: $(\text{Mg}_{1-x}\text{RE}_x)(\text{nickel}_{1-y}\text{T}_y)_z$ (among a formula) RE is as being chosen out of the rare earth element containing Y as it is few. One sort of elements, T is as being chosen out of Co, Mn, Fe, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, Cr, and B as it is few. One sort of elements are shown and x, y, and z are each. They are $0 < x < 1$, $0 < y < 0.9$, and a number with which it is satisfied of $3.0 < z < 4.0$.

The RE element in the above-mentioned general formula forms a crystal structure suitable for bearing hydrogen absorption ability and performing occlusion and discharge of nickel and its substituted element (T element), and hydrogen. From a viewpoint of attaining low cost-ization of a hydrogen storing metal alloy as a RE element, it is as being chosen out of La, Ce, Pr, Nd, and Y that it is few. It is preferred that they are one sort of elements. It is more preferred to use the misch metal which is a rare earth mixture as a RE element. as such a misch metal -- La -- a rich misch metal (Lm) is mentioned.

[0023]The amount x of substitution of the RE element to Mg 0 is exceeded. It is considered as less than one range. By making the amount x of substitution by a RE element into such a range, the hydrogen absorption and the burst size of a rare earth-Mg-nickel system alloy are raised, and initial activation can be raised. The amount x of substitution It is more desirable still more preferred to consider it as the range of 0.5-0.95. It is the range of 0.6-0.9.

[0024]T element is an ingredient which raises diffusion of the hydrogen which invaded in the alloy, and the catalysis in the surface. It is that it is few as being chosen out of T element which described above a part of nickel ingredient, i.e., Co, Mn, Fe, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, Cr, and B. By replacing by one sort of elements, the hydrogen absorption and the releasing speed of an alloy can be raised. Since T element is the element which does not react to hydrogen in generation of heat, i.e., the element which cannot make a hydride easily spontaneously, it is guessed that this is a thing resulting from the occlusion and discharge of a hydrogen storing

metal alloy becoming easy by addition of T element etc.

[0025]The amount y of substitution by T element such displacement effect It can obtain from the range exceeding 0. However, the amount y of substitution by T element of nickel ingredient When it becomes 0.9 or more, the crystal structure of a rare earth-Mg-nickel system alloy changes remarkably, and there is a possibility that the original characteristic of an alloy may be spoiled. Therefore, the amount y of substitution 0 is exceeded. It is considered as less than 0.9 range. It is more desirable still more preferred to consider it as the range of 0.005-0.8, and the ranges of the amount y of substitution are 0.01-0.6.

[0026]In the rare earth-Mg-nickel system alloy shown by the above-mentioned general formula, it is the total content z of nickel and T element (atomic ratio). 3.0 is exceeded. It is considered as less than 4.0 range. The range of the content z 3.0 is exceeded. By considering it as less than 4.0 range, it becomes possible to fully raise hydrogen absorption and emission characteristics, such as hydrogen absorption and a burst size of an alloy, and initial activation. Content z It is preferred to consider it as the range of 3.1-3.8.

[0027]Although it is also possible to use nickel molten metal as a molten metal which injects the rare earth-Mg system hardener mentioned above, in order to lower molten metal temperature, it is preferred to use a rare earth-nickel system molten metal. Specifically, it is an atomic ratio about rare earth content. By using the rare earth-nickel system molten metal made into 5 to 15% of range, It is abbreviation about molten metal temperature. It can be made to be able to fall by about 200 **, it can become possible to control more effectively evaporation of Mg after this adds a rare earth-Mg system hardener, and the composition control nature of a rare earth-Mg-nickel system alloy can be raised further.

[0028]In using a rare earth-nickel system molten metal, after dissolving only nickel by high-frequency induction heating in a vacuum first, the inside of a furnace is made into an inert gas atmosphere like argon atmosphere, and a rare earth element is added to this and it reduces molten metal temperature to it enough as a rare earth-nickel system molten metal. The presentation of the rare earth-nickel system molten metal at this time is an atomic ratio about rare earth content, as described above. It is preferred to set it as 5 - 15% of range. When T element replaces some nickel, it adds beforehand in this molten metal (a comb is nickel molten metal), and adds simultaneously with a rare earth-Mg system hardener.

[0029]In nickel molten metal which was mentioned above, or a rare earth-nickel system molten metal, the rare earth-Mg-nickel system molten metal of a request presentation is prepared by carrying out the specified quantity injection of the rare earth-Mg system hardener of prescribed composition. And such a rare earth-Mg-nickel system molten metal is cast, for example, and is alloyed. In order to control the segregation inside an alloy in alloying, it is preferred to use and cast a water-cooled rotating mold etc.

[0030]The rare earth-Mg-nickel system molten metal above-mentioned as the technique of

alloying It is also possible to apply the quenching method cooled and solidified at not less than 100 °C/second in speed. A rare earth-Mg-nickel system alloy is specifically ejected from the molten state on the cooling body which carries out high speed movement, and the method of obtaining the thin band of about 10-300 micrometers of board thickness is mentioned. As such a quenching method, the single rolling method and the congruence rolling method are mentioned. By these methods, by setting up suitably conditions, such as construction material of molten metal temperature and a cooling roller, surface nature and the number of rotations of a cooling roller, cooling water temperature of a cooling roller, a nozzle diameter, and gas pressure, it is stabilized and an alloy can be manufactured. Techniques, such as a gas atomizing method, may be used in addition to the single rolling method or the congruence rolling method.

[0031]As for the rare earth-Mg-nickel system alloy obtained at an alloying process which was described above, it is preferred to heat-treat for acquiring the uniformity after casting and a desired crystal structure. An alloy main phase with a desired crystal structure here A $\text{Ce}_2\text{Ni}_{17}$ type, it is chosen out of the phase which has a CeNi_3 type, a Gd_2Co_7 type and one crystal structure of the PuNi_3 types, or a similar crystal structure -- at least -- It is the structure containing one phase.

[0032]As for heat treatment for uniformity and crystal structure control, it is preferred to be 300 °C or more and to carry out at the temperature of less than the melting point of an alloy in a vacuum or an inert atmosphere. When this heat treatment temperature is less than 300 °C, while it becomes difficult to fully acquire the uniformity effect and the crystal structure control effect, when heat treatment temperature becomes more than the melting point of an alloy, the composition change by oxidation and Mg evaporation of a rare earth element etc., etc. will be caused.

[0033]the above-mentioned heat treatment process specifically injects a rare earth-Mg-nickel system alloy into a vacuum heat treatment furnace first -- after carrying out evacuation to a 1×10^{-4} Pa grade -- for example -- Temperature up is carried out to 300 °C, and argon gas is introduced in a furnace. As for the ambient pressure by argon gas, in order to control evaporation of Mg, being referred to as about 0.1 MPa is preferred. Then, temperature up of the inside of a furnace is carried out to treatment temperature, and it heat-treats by carrying out predetermined time maintenance.

[0034]heat treatment temperature -- concrete -- it is preferred to set it as the range of 600-1100 °C -- further -- It is preferred to consider it as the range of 800-1000 °C. When heat treating time is less than 10 minutes, and crystallization becomes uneven and exceeds 10 hours on the other hand, oxidation of an alloy surface, It is [that it is preferred to consider it as the range from 10 minutes to 10 hours as for heat treating time since there is a possibility that the

composition change by Mg evaporation may become large, and] more desirable. It is the range of 5 to 10 hours. It is preferred to use evaporation of Mg under heat treatment for a ***** sake for the tight box made from graphite, etc.

[0035]In the manufacturing method of the hydrogen storing metal alloy of this invention which was mentioned above, as a hardener containing Mg, since the rare earth-Mg system hardener of the low melting point is used, the molten metal temperature at the time of dissolving this hardener can be lowered. Under the present circumstances, molten metal temperature can be further lowered by using a rare earth-nickel system molten metal as a molten metal which injects a rare earth-Mg system hardener.

[0036]By these, since it becomes possible to control the composition change by evaporation of Mg, the rare earth-Mg-nickel system hydrogen storing metal alloy which has desired alloy composition can be easily obtained by being stabilized. This contributes to improvement and stabilization of the characteristic of a hydrogen storing metal alloy greatly. Since the fall of molten metal temperature leads to improvement in the productivity in a volume production level, it becomes possible to reduce the manufacturing cost of a rare earth-Mg-nickel system hydrogen storing metal alloy.

[0037]

[Example]Next, the concrete example of this invention and its evaluation result are described.

[0038]Examples 1-10 and the comparative examples 1-2 -- weighing of a rare earth element and Mg was carried out, respectively, and these were supplied to the magnesia crucible so that it might become the presentation of the rare earth-Mg system hardener shown in the following table 1 first. After fully carrying out evacuation of the inside of a fusion furnace, the rare earth-Mg system hardener ingot was obtained, respectively by introducing argon gas to 0.1MPa in a furnace, and dissolving these each raw material in high-frequency induction heating. the misch metal (Lm) in Table 1 -- La of 93 atom % , Ce of one atom % , and Pr of three atom % -- and -- It consists of Nd of three atom % .

[0039]Next, weighing of the raw material of the rare earth-Mg system hardener, rare earth element and misch metal which were obtained, respectively, and others was carried out so that it might become the presentation of the rare earth-Mg-nickel system alloy shown in the following table 1. Only each raw material of nickel, Fe, and Co was thrown in in the magnesia crucible, and other raw materials were set to the cup for addition, respectively.

[0040]After carrying out evacuation of the inside of a fusion furnace, only nickel in a crucible, Fe, and Co were first dissolved by high-frequency induction heating in the vacuum.

Subsequently, argon gas was introduced to 0.1MPa in the furnace, the rare earth element and misch metal which were set to the cup for addition into this molten metal were added, and the rare earth-nickel system molten metal was obtained, respectively.

[0041]After fully reducing the temperature of each rare earth-nickel system molten metal, a

rare earth-Mg system hardener and other elements were added. After fully agitating such a rare earth-Mg-nickel system molten metal, the rare earth-Mg-nickel system alloy ingot was obtained by casting to a water cooling mold, respectively.

[0042]The quantitative analysis of each obtained alloy ingot was carried out with internal standard ICP emission spectrometry and nickel dimethylglyoxime weight method, Mg of these each alloy and the content of the rare earth element were quantified, and the decrement was written together to Table 1. The decrement of Mg and a rare earth element was calculated here by $(\text{amount of Mg at time of combination}) \times 100(\%)$ (the rare earth element content of the quantified alloy) / (the amount of rare earth elements at the time of combination) $\times 100(\%)$, respectively (Mg content in the quantified alloy).

[0043]A Mg-nickel system hardener is used for the comparative examples 1 and 2 in Table 1 as a hardener containing Mg.

[0044]

[Table 1]

	Mg-希土類系 母合金組成	希土類-Mg-Ni系合金組成	Mgの 減少量 (%)	希土類元素 の減少量 (%)
実施例 1	Mg0.45La0.55	(Mg0.30La0.70)(Ni0.95Co0.03Al0.02)3.6	2.1	1.1
実施例 2	Mg0.30La0.70	(Mg0.20La0.80)(Ni0.94Co0.02Al0.02Mn0.02)3.7	1.8	1.0
実施例 3	Mg0.40La0.45Y0.15	(Mg0.20La0.70Y0.10)(Ni0.96Co0.03Al0.01)3.4	1.7	0.9
実施例 4	Mg0.30Lm0.70	(Mg0.10Lm0.90)(Ni0.94Co0.03Cu0.02B0.01)3.5	1.5	0.8
実施例 5	Mg0.70Lm0.30	(Mg0.60Lm0.40)(Ni0.95Co0.04Fe0.01)3.8	2.3	1.2
実施例 6	Mg0.50Lm0.50	(Mg0.25Lm0.75)(Ni0.94Co0.03Al0.02Zn0.01)3.3	1.7	0.9
実施例 7	Mg0.45Lm0.40Y0.15	(Mg0.25Lm0.65Y0.10)(Ni0.96Co0.02Al0.01Ga0.01)3.8	1.8	1.0
実施例 8	Mg0.55Lm0.45	(Mg0.35Lm0.65)(Ni0.94Al0.03Mn0.02Sn0.01)3.5	2.0	1.1
実施例 9	Mg0.60Lm0.40	(Mg0.45Lm0.55)(Ni0.97Co0.02Si0.01)3.4	2.1	1.1
実施例 10	Mg0.40Lm0.60	(Mg0.20Mn0.80)(Ni0.94Co0.03Al0.02B0.01)3.9	1.7	0.8
比較例 1	Mg0.33Ni0.67	(Mg0.30Lm0.70)(Ni0.95Co0.02Al0.03)3.5	13.5	7.5
比較例 2	Mg0.67Ni0.33	(Mg0.25Lm0.75)(Ni0.04Fe0.94Al0.02)3.4	21.3	8.1

[0045]. Alloyed by adding a rare earth-Mg system hardener to nickel molten metal or a rare earth-nickel system molten metal so that clearly from Table 1. The rare earth-Mg-nickel system hydrogen storing metal alloy of Examples 1-10 has few amounts of evaporation of Mg compared with the alloy of the comparative examples 1-2, and it turns out that the composition change is controlled. It is because the Mg-nickel system hardener is used for the thing with large Mg amount of evaporation of the alloy of the comparative examples 1 and 2.

[0046]Examples 11-23 and the comparative examples 3-4 -- so that it may become the presentation of the rare earth-Mg system hardener shown in the following table 2 first, The rare earth-Mg system hardener ingot was obtained, respectively by carrying out weighing of a rare earth element and Mg, respectively, and dissolving these each raw material with the high frequency induction furnace which introduced argon gas to 0.1MPa. The misch metal (Lm) in Table 2 consists of La of 55 atom % , Ce of one atom % , Pr of 11 atom % , and Nd of 33 atom

% .

[0047]Next, weighing of the raw material of the rare earth-Mg system hardener, rare earth element and misch metal which were obtained, respectively, and others was carried out so that it might become the presentation of the rare earth-Mg-nickel system alloy shown in the following table 2. Only each raw material of nickel, Fe, and Co was thrown in in the magnesia crucible, and other raw materials were set to the cup for addition, respectively.

[0048]After carrying out evacuation of the inside of a fusion furnace, only nickel in a crucible, Fe, and Co were first dissolved by high-frequency induction heating in the vacuum.

Subsequently, argon gas was introduced to 0.1MPa in the furnace, the rare earth element and misch metal which were set to the cup for addition into this molten metal were added, and the rare earth-nickel system molten metal was obtained, respectively.

[0049]After fully reducing the temperature of each rare earth-nickel system molten metal, a rare earth-Mg system hardener and other elements were added. After fully agitating such a rare earth-Mg-nickel system molten metal, the rare earth-Mg-nickel system alloy ingot was obtained by casting to a water cooling mold, respectively.

[0050]These each alloy ingot is set all over the tight box made from graphite, and it is in argon atmosphere. It heat-treated on the conditions of 980 °C x 10 hours. Thus, the quantitative analysis of each obtained alloy ingot was carried out by chelatometry and the ICP method, Mg of these each alloy and the content of the rare earth element were quantified, and those decrements were written together to Table 2. The decrement of Mg and a rare earth element was calculated like Example 1.

[0051]Then, coarse grinding of each above-mentioned alloy ingot was carried out, and it classified in the particle size of 75 micrometers or less at the screen through the pulverized powder obtained by pulverizing with a hammermill further. About each hydrogen storing metal alloy powder, the crystal structure of the main phase was identified by powder X-ray diffractometry. The crystal structure of each example was written together to Table 2.

[0052]A Mg-nickel system hardener and Mg-rare earth system hardener are used for the comparative examples 3 and 4 in Table 2 as a hardener containing Mg.

[0053]Next, in order to evaluate the characteristic as a battery material of the hydrogen storing metal alloy by above-mentioned Examples 11-23 and the comparative examples 3 and 4, the electrode using each cell service-water matter occlusion alloy was formed in the procedure as shown below, and the service capacity and the charge-and-discharge cycle life of these each electrode were measured.

[0054]First, it is a weight ratio about each alloy powder and the end of electrolytic copper powder. It mixes at a rate of 1:1, a tablet making machine (10 mm in inside diameter) is used for 1 g of this mixture, and it is by the pressure of about 10^3 MPa. The pellet was produced by pressurizing for 5 minutes, respectively. Put these each pellet with nickel net producing object,

and spot welding of the circumference was carried out, and the alloy electrode (negative electrode) was produced by carrying out spot welding of the lead of nickel, respectively. [0055] Subsequently, each obtained negative electrode was immersed in an 8-N potassium hydroxide solution with the sintering type nickel electrode which is a counter electrode, respectively, and the cell of negative-electrode capacity regulation was constituted, respectively. They are these per [hydrogen storing metal alloy 1g] in a 25 °C thermostat. Per [after charging for 3 hours and stopping for 10 minutes with 200-mA current (200mA/(g)) / hydrogen storing metal alloy 1g] A mercury oxide electrode is received with 100-mA current. The charge-and-discharge cycle test which discharges until it is set to -0.5V was done. [0056] The measurement result of the maximum service capacity in a charge-and-discharge cycle test and a charge-and-discharge cycle life (service capacity is the maximum service capacity the number of cycles at the time of falling to 80%) was written together to Table 2. [0057]

[Table 2]

	Mg-希土類系 母合金組成	希土類-Mg-Ni系合金組成	Mgの 減少量 (%)	希土類元素 の減少量 (%)	主相の 結晶構造	放電容量 (mAh/g)	サイクル寿命 (回)
実施例 11	Mg _{0.50} La _{0.50}	(Mg _{0.25} La _{0.75})(Ni _{0.94} Co _{0.04} Mn _{0.02})3.4	2.1	1.0	Ce ₂ Ni ₁₇	384	530
実施例 12	Mg _{0.35} La _{0.60} Y _{0.05}	(Mg _{0.24} La _{0.75} Y _{0.01})(Ni _{0.97} Co _{0.02} Al _{0.01})3.6	1.8	0.8	CeNi ₁₃	412	580
実施例 13	Mg _{0.30} La _{0.60} Nd _{0.10}	(Mg _{0.20} La _{0.75} Nd _{0.05})(Ni _{0.96} Co _{0.02} Al _{0.01} Si _{0.01})3.4	1.7	0.8	Ce ₂ Ni ₁₇	430	545
実施例 14	Mg _{0.25} La _{0.75}	(Mg _{0.10} La _{0.90})(Ni _{0.94} Co _{0.04} Cu _{0.01} B _{0.01})3.5	1.5	0.7	Ce ₂ Ni ₁₇	393	518
実施例 15	Mg _{0.80} La _{0.20}	(Mg _{0.60} La _{0.40})(Ni _{0.95} Co _{0.04} Fe _{0.01})3.4	2.3	1.1	PuNi ₁₃	388	563
実施例 16	Mg _{0.50} La _{0.50}	(Mg _{0.25} La _{0.75})(Ni _{0.94} Co _{0.03} Al _{0.02} Zn _{0.01})3.6	1.7	0.9	Ce ₂ Ni ₁₇	425	540
実施例 17	Mg _{0.40} La _{0.60}	(Mg _{0.25} La _{0.75})(Ni _{0.96} Co _{0.03} Ga _{0.01})3.8	1.8	1.0	CeNi ₁₃	404	532
実施例 18	Mg _{0.70} La _{0.30}	(Mg _{0.35} La _{0.65})(Ni _{0.94} Co _{0.03} Al _{0.02} Sn _{0.01})3.7	2.0	1.2	Ce ₂ Ni ₁₇	390	528
実施例 19	Mg _{0.50} La _{0.50}	(Mg _{0.45} La _{0.55})(Ni _{0.96} Co _{0.02} Si _{0.01} Cr _{0.01})3.4	2.1	1.1	PuNi ₁₃	387	543
実施例 20	Mg _{0.35} La _{0.65}	(Mg _{0.25} La _{0.75})(Ni _{0.94} Co _{0.03} Al _{0.02} B _{0.01})3.5	1.7	1.0	CeNi ₁₃	423	538
実施例 21	Mg _{0.65} La _{0.35}	(Mg _{0.55} La _{0.45})(Ni _{0.98} Co _{0.01} Al _{0.01})3.6	1.8	1.0	PuNi ₁₃	402	553
実施例 22	Mg _{0.30} La _{0.60} Y _{0.10}	(Mg _{0.25} La _{0.70} Y _{0.05})(Ni _{0.92} Co _{0.04} Al _{0.02} Fe _{0.02})3.4	1.6	0.9	Gd ₂ Co ₇	397	573
実施例 23	Mg _{0.30} La _{0.70}	(Mg _{0.25} La _{0.75})(Ni _{0.94} Co _{0.03} Al _{0.02} Cr _{0.01})3.5	1.3	0.8	Ce ₂ Ni ₁₇	413	534
比較例 3	Mg _{0.30} Ni _{0.67}	(Mg _{0.25} La _{0.75})(Ni _{0.96} Al _{0.02} Mn _{0.02})3.4	12.8	6.8	Ce ₂ Ni ₁₇	320	412
比較例 4	Mg _{0.40} La _{0.60}	(Mg _{0.20} La _{0.80})(Ni _{0.98} Co _{0.01} Al _{0.01})1.8	1.6	0.9	MgCu ₂	120	372

[0058]. Alloyed by adding a rare earth-Mg system hardener to nickel molten metal or a rare earth-nickel system molten metal so that clearly from Table 2. The rare earth-Mg-nickel system hydrogen storing metal alloy of Examples 11-23 has few amounts of evaporation of Mg compared with the alloy of the comparative example 3, and it turns out that a composition change is controlled and high service capacity is obtained.

[0059] In the alloy of the comparative example 3, it is because the thing with large Mg amount of evaporation uses the Mg-nickel system hardener, without using a rare earth-Mg system hardener. The total content of nickel and T element the thing with small service capacity of the rare earth-Mg-nickel system hydrogen storing metal alloy of the comparative example 4 It is because it is three or less.

[0060]

[Effect of the Invention]As explained above, according to the manufacturing method of the hydrogen storing metal alloy of this invention, since the composition change by evaporation of Mg can be controlled, it becomes possible to be stabilized and to control easily, the presentation of the hydrogen storing metal alloy which uses Mg, nickel, and a rare earth element as main composing elements. This contributes to improvement and stabilization of the characteristic of a hydrogen storing metal alloy greatly. Since the molten metal temperature at the time of hydrogen storing metal alloy production can be lowered, it becomes possible to reduce the productivity in a volume production level, and by extension, a manufacturing cost.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In manufacturing a hydrogen storing metal alloy which uses magnesium, nickel, and a rare earth element as main composing elements, by adding a rare earth-magnesium system hardener to a nickel molten metal or a rare earth-nickel series molten metal, A manufacturing method of a hydrogen storing metal alloy preparing a rare earth-magnesium nickel series alloy of a request presentation.

[Claim 2]In a manufacturing method of the hydrogen storing metal alloy according to claim 1, said rare earth-magnesium system hardener is an atomic ratio about magnesium. A manufacturing method of a hydrogen storing metal alloy containing in 1 - 95% of range.

[Claim 3]A manufacturing method of a hydrogen storing metal alloy having the melting point of said rare earth-magnesium system hardener and the range of 600-1000 ** in a manufacturing method of the hydrogen storing metal alloy according to claim 1.

[Claim 4]It is an atomic ratio about a rare earth element as a molten metal which adds said rare earth-magnesium system hardener in a manufacturing method of the hydrogen storing metal alloy according to claim 1. A manufacturing method of a hydrogen storing metal alloy using said rare earth-nickel series molten metal included in 5 - 15% of range.

[Claim 5]A manufacturing method of the hydrogen storing metal alloy according to claim 1 characterized by comprising the following.

A process of casting a molten metal of a rare earth-magnesium nickel series alloy of said request presentation.

A process of heat-treating to an alloy after said casting for uniformity and crystal structure control.

[Claim 6]In a manufacturing method of the hydrogen storing metal alloy according to claim 1, said rare earth-magnesium nickel series alloy, A general formula: $(\text{Mg}_{1-x}\text{RE}_x)(\text{nickel}_{1-y}\text{T}_y)_z$

(among a formula) RE is as being chosen out of a rare earth element containing Y as it is few. One sort of elements, T is as being chosen out of Co, Mn, Fe, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, Cr, and B as it is few. One sort of elements are shown, a number with which x, y, and z are satisfied of $0 < x < 1$, $0 < y < 0.9$, and $3.0 < z < 4.0$, respectively -- it is -- a manufacturing method of a hydrogen storing metal alloy having the presentation expressed substantially.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-226722

(43)Date of publication of application : 21.08.2001

(51)Int.Cl.

C22C 1/00

// C22C 19/00

C22C 23/00

C22C 28/00

H01M 4/38

(21)Application number : 2000-035203

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 14.02.2000

(72)Inventor : KAWASHIMA FUMIYUKI
ARAI TOMOHISA

(54) METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN STORAGE ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress compositional variations caused by the evaporation of Mg at the time of producing a hydrogen storage alloy composed of Mg, Ni and rare earth elements as the main constituting elements, to facilitate the control of the alloy composition and moreover to increase the productivity on a level of mass-production.

SOLUTION: At the time of producing a hydrogen storage alloy composed of Mg, Ni and rare earth elements as the main constituting elements, a rare earth-Mg series master alloy is added to molten Ni or a molten rare earth-Ni series alloy to produce a rare earth-Mg-Ni series alloy having a desired composition. As the rare earth-Mg series master alloy, for example, an alloy containing Mg in a range of 1 to 95% by atomic ratio is used. As the molten metal for dissolving the rear earth-Mg series master alloy, for example, a molten rare earth-nickel series alloy containing rare earth elements in a range of 5 to 15% by atomic ratio is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226722

(P2001-226722A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラコード (参考)
C 2 2 C 1/00		C 2 2 C 1/00	N
// C 2 2 C 19/00		19/00	F
23/00		23/00	
28/00		28/00	
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	A

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-35203 (P2000-35203)

(22) 出願日 平成12年2月14日 (2000.2.14)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 川島 史行

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 新井 智久

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Mg、Ni および希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたって、Mg の蒸発による組成変動を抑制し、合金組成の制御を容易にすると共に、量産レベルでの生産性を高める。

【解決手段】 Mg、Ni および希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたり、Ni 溶湯または希土類-Ni 系合金溶湯に、希土類-Mg 系母合金を添加することにより、所望組成の希土類-Mg-Ni 系合金を作製する。希土類-Mg 系母合金には、例えばMg を原子比で1~95%の範囲で含有する合金を用いる。希土類-Mg 系母合金を溶解する溶湯としては、例えば希土類元素を原子比で5~15%の範囲で含む希土類-ニッケル系合金溶湯を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたり、

ニッケル溶湯または希土類-ニッケル系合金溶湯に、希土類-マグネシウム系母合金を添加することにより、所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金を調製することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法において、

前記希土類-マグネシウム系母合金は、マグネシウムを原子比で 1~95%の範囲で含有することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法において、

前記希土類-マグネシウム系母合金は、600~1000℃の範囲の融点を有することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法において、

前記希土類-マグネシウム系母合金を添加する溶湯として、希土類元素を原子比で 5~15%の範囲で含む前記希土類-ニッケル系合金溶湯を用いることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法において、

前記所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金の溶湯を鑄造する工程と、前記鑄造後の合金に対して均質化および結晶構造制御のための熱処理を施す工程とを有することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法において、

前記希土類-マグネシウム-ニッケル系合金は、一般式： $(Mg_{1-x} RE_x)(Ni_{1-y} T_y)_z$

(式中、REはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を、TはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、CrおよびBから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、yおよびzはそれぞれ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.9$ 、 $3.0 < z < 4.0$ を満足する数である)で実質的に表される組成を有することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ニッケル-水素二次電池としては、CaCu、型結晶を主相とする希土類-Ni系金属間化合物であるLaNi₃系の水素吸蔵合金、あるいはTi₂Z

r、VおよびNiを構成元素として含有するラーベス相を主相とする水素吸蔵合金を含む負極を備えた構造のものが実用化されている。

【0003】希土類-Ni系金属間化合物は、LaNi₃系以外にも多数存在としている。例えば、Mat. Res. Bull., 11, (1976)1241 には、希土類元素をAB5型よりも多量に含む金属間化合物が、AB5型よりも常温付近で多量の水素を吸蔵することが記載されている。また、希土類-Ni系合金の希土類元素の一部にMgで置換した組成を有するMg-Ni-希土類系合金が多量の水素ガスを吸蔵することが報告されている(例えば、大角泰章、ソーダと塩素、34, 447(1983))。

【0004】上記したMg-Ni-希土類系合金のうち、例えばLa_{1-x}Mg_xNi₃系合金は水素との安定性が高いために、水素の放出速度が非常に小さいという問題がある(J. Less-Common Met, 73, 339(1980)参照)。また、特開平11-217643号公報には、Mg、LaNi₃組成でPuNi₃構造を有する水素吸蔵合金が記載されているが、このMg-Ni-希土類系合金も水素吸蔵量は多いものの、水素の放出速度が非常に小さいという問題を有している。

【0005】一方、特開平11-323469号公報には、Mg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とし、LaNi₃系水素吸蔵合金に比べて体積当りおよび質量当りの水素吸蔵量がいずれも多く、かつラーベス相系水素吸蔵合金より活性化が速く、高率充放電特性に優れている水素吸蔵合金が記載されている。この水素吸蔵合金を含む負極材料を用いることによって、LaNi₃系水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池に比べて高容量で、しかもラーベス相系水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池よりも優れた高率充放電特性を有する二次電池を製造することが可能となる。

【0006】上記したようなMg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたっては、Mgメタルを直接高温溶湯に添加することができないため、例えば合金原料として希土類-Ni系母合金とMg-Ni系母合金を用い、これらを所望の組成比になるように秤量、配合した後、不活性ガス雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解し、金型などに鑄造することが行われている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のMg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金の製造方法では、合金原料として高融点のMg-Ni系母合金を用いているために、溶解温度を高く設定しなければならないことから、量産レベルでの生産性に劣ることに加えて、Mgの蒸発による合金の組成変動が大きく、LaNi₃系合金に比べて合金組成の制御が難しいという問題がある。

【0008】本発明はこのような課題に対処するために

なされたもので、Mg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたって、Mgの蒸発による組成変動を抑制し、合金組成の制御を容易にすると共に、量産レベルでの生産性を高めることを可能にした水素吸蔵合金の製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、請求項1に記載したように、マグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたり、ニッケル溶湯または希土類-ニッケル系合金溶湯に、希土類-マグネシウム系母合金を添加することにより、所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金を調製することを特徴としている。

【0010】本発明の水素吸蔵合金の製造方法では、マグネシウムを含む母合金として、従来のマグネシウム-ニッケル系母合金に比べて低融点の希土類-マグネシウム系母合金を用いており、これをニッケル溶湯または希土類-ニッケル系合金溶湯に添加することによって、所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金を調製している。従って、マグネシウムを含む母合金を溶解する際の溶湯温度を下げるができることから、マグネシウムの蒸発による組成変動を抑制することができ、合金組成を容易にかつ安定して制御することが可能となる。さらに、量産レベルでの生産性を高めることができる。

【0011】本発明の水素吸蔵合金の製造方法においては、請求項2に記載したように、マグネシウムを原子比で1~95%の範囲で含有する希土類-マグネシウム系母合金を用いることが好ましい。また、請求項3に記載したように、希土類-マグネシウム系母合金は600~1000℃の範囲の融点を有することが好ましい。マグネシウムを希土類元素で希釈し、かつ融点を上昇させた母合金を用いることによって、所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金を精度よくかつ容易に得ることが可能となる。

【0012】また、本発明の水素吸蔵合金の製造方法においては、希土類-マグネシウム系母合金を溶解する溶湯としてNi溶湯を用いることも可能であるが、請求項4に記載したように希土類元素を原子比で5~15%の範囲で含む希土類-ニッケル系合金溶湯を用いることによって、溶湯温度をさらに下げることが可能となる。

【0013】本発明の水素吸蔵合金の製造方法では、請求項5に記載したように、所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金の溶湯を铸造する工程と、铸造後の合金に対して均質化および結晶構造制御のための熱処理を施す工程とを実施することが好ましい。

【0014】本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、請求項6に記載したように、

一般式： $(Mg_{1-x} RE_x) (Ni_{1-y} T_z)_z$

(式中、REはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を、TはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、CrおよびBから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、yおよびzはそれぞれ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.9$ 、 $3.0 < z < 4.0$ を満足する数である)で実質的に表される組成を有する希土類-マグネシウム-ニッケル系合金の製造に対して特に効果的である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0016】本発明の水素吸蔵合金の製造方法においては、まず希土類-Mg系母合金を用意し、これをNi溶湯または希土類-Ni系合金溶湯に投入して所望組成の水素吸蔵合金を調製する。ここで、Mgを含む母合金としての希土類-Mg系母合金は、従来のMg-Ni系母合金に比べて低融点であるため、Mgを含む母合金を溶解する際の溶湯温度を下げるができる。これにより、Mgの蒸発による組成変動を抑制することができ、所望の合金組成を容易に制御することが可能となる。さらに、量産レベルでの生産性を高めることができる。

【0017】上述した希土類-Mg系母合金におけるMg含有量は、原子比で1~95%の範囲とすることが好ましい。希土類-Mg系母合金におけるMg含有量が少なすぎる場合、溶湯中へ添加する母合金量が増加し、溶湯温度の低下を招くなどして、溶解・铸造が困難となる。一方、母合金中のMg含有量が多すぎる場合、母合金の融点がMgのそれに近づき、溶湯への添加時に突沸が生じやすくなる。これらのことから、希土類-Mg系母合金におけるMg含有量は原子比で1~95%の範囲に設定することが好ましく、より好ましくは10~80%の範囲であり、さらに好ましくは20~70%の範囲である。希土類元素とMgの組成比は、合金溶湯の温度を低下させる目的から、共晶付近の組成を選択することが好ましい。

【0018】さらに、希土類-Mg系母合金を製造するにあたって、Mgの蒸発を抑制すると共に、Mgを希土類元素で希釈しかつ融点を上昇させる上で、希土類-Mg系母合金の融点は600~1000℃の範囲に設定することが好ましい。母合金の融点を上記した範囲に設定することによって、所望組成の希土類-Mg系合金を容易に得ることができる。希土類-Mg系母合金融点のより好ましい範囲は650~900℃である。

【0019】希土類-Mg系母合金における希土類元素としては、水素吸蔵能を有するLa、Ce、Pr、NdおよびYから選ばれる少なくとも1種の元素を用いることが好ましく、さらに希土類混合物であるミッシュメタル(Mm)、特にLaリッチのミッシュメタル(Lm)を用いることがより好ましい。

【0020】上述したような希土類-Mg系母合金は、

例えば不活性ガス雰囲気中での高周波誘導加熱により溶解して、金型などに鑄造することにより製造したり、また希土類-マグネシウムの混合塩化物などから熔融塩電解法を利用して製造することも可能である。具体的には、希土類元素とMgを所望の組成比となるように秤量し、例えばアルゴン雰囲気のような不活性ガス雰囲気中で、マグネシアるつばなどを用いて高周波誘導加熱により溶解させ、これを金型などに鑄造することによって、目的組成の希土類-Mg系母合金を製造する。

【0021】次に、上記した希土類-Mg系母合金とNiおよび希土類元素などを用いて、これらを所望の希土類-Mg-Ni系合金組成となるように秤量する。ここで、本発明の製造方法はMg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする種々の水素吸蔵合金の製造に対して適用可能であるか、特に下記的一般式で組成が表される希土類-Mg-Ni系合金を製造する際に特に効果的である。

【0022】

一般式： $(Mg_{1-x} RE_x) (Ni_{1-y} T_y)_z$

(式中、REはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を、TはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、CrおよびBから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、yおよびzはそれぞれ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.9$ 、 $3.0 < z < 4.0$ を満足する数である)

上記した一般式におけるRE元素は、水素吸蔵能を担い、かつNiおよびその置換元素(T元素)と水素の吸蔵・放出を行うのに適した結晶構造を形成するものである。RE元素としては水素吸蔵合金の低コスト化を図る観点から、La、Ce、Pr、NdおよびYから選ばれる少なくとも1種の元素であることが好ましい。さらに、RE元素としては、希土類混合物であるミッシュメタルを用いることがより好ましい。このようなミッシュメタルとしては、例えばLaリッチなミッシュメタル(Lm)が挙げられる。

【0023】Mgに対するRE元素の置換量xは0を超え1未満の範囲とする。RE元素による置換量xをこのような範囲にすることによって、希土類-Mg-Ni系合金の水素吸蔵・放出量を高めると共に、初期活性化を向上させることができる。置換量xは0.5~0.95の範囲とすることがより好ましく、さらに好ましくは0.6~0.9の範囲である。

【0024】T元素は合金内に侵入した水素の拡散や表面での触媒作用を高める成分である。Ni成分の一部を上記したT元素、すなわちCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、CrおよびBから選ばれる少なくとも1種の元素で置換することによって、合金の水素吸蔵・放出速度を向上させることができる。これは、T元素が発熱的に水素と反応しない元素、すなわち自発的に水素化物を作りにくい元素であることから、T

元素の添加により水素吸蔵合金の吸蔵・放出が容易になることなどに起因するものと推測される。

【0025】このような置換効果は、T元素による置換量yが0を超える範囲から得ることができる。ただし、Ni成分のT元素による置換量yが0.9以上となると、希土類-Mg-Ni系合金の結晶構造が著しく変化して、合金本来の特性が損われるおそれがある。従って、置換量yは0を超え0.9未満の範囲とする。置換量yは0.005~0.8の範囲とすることがより好ましく、さらに好ましくは0.01~0.6の範囲である。

【0026】上記した一般式で示される希土類-Mg-Ni系合金において、NiとT元素の合計含有量z(原子比)は3.0を超え4.0未満の範囲とする。含有量zの範囲を3.0を超え4.0未満の範囲とすることによって、合金の水素吸蔵・放出量、初期活性化などの水素吸蔵・放出特性を十分に向上させることが可能になる。含有量zは3.1~3.8の範囲とすることが好ましい。

【0027】上述した希土類-Mg系母合金を投入する溶湯としては、Ni溶湯を用いることも可能であるが、溶湯温度を下げるために希土類-Ni系合金溶湯を用いることが好ましい。具体的には、希土類含有量を原子比で5~15%の範囲とした希土類-Ni系合金溶湯を用いることによって、溶湯温度を約200℃程度低下させることができ、これにより希土類-Mg系母合金を添加した後のMgの蒸発をより効果的に抑制することが可能となり、希土類-Mg-Ni系合金の組成制御性をさらに向上させることができる。

【0028】希土類-Ni系合金溶湯を用いる場合には、まずNiのみを真空中で高周波誘導加熱により溶解した後、炉内を例えばアルゴン雰囲気のような不活性ガス雰囲気とし、これに希土類元素を添加して希土類-Ni系合金溶湯として溶湯温度を十分低下させる。このときの希土類-Ni系合金溶湯の組成は、上記したように希土類含有量を原子比で5~15%の範囲に設定することが好ましい。また、Niの一部をT元素で置換する場合には、この合金溶湯(もしくはNi溶湯)中に予め添加しておいたり、また希土類-Mg系母合金と同時に添加する。

【0029】上述したようなNi溶湯や希土類-Ni系合金溶湯中に、所定組成の希土類-Mg系母合金を所定量投入することによって、所望組成の希土類-Mg-Ni系合金溶湯を調製する。そして、このような希土類-Mg-Ni系合金溶湯を例えば鑄造して合金化する。合金化にあたっては、合金内部の偏析を抑制するために、水冷回転鑄型などを用いて鑄造することが好ましい。

【0030】また、合金化の手法としては、上記した希土類-Mg-Ni系合金溶湯を100℃/秒以上の速度で冷却して凝固させる急冷法を適用することも可能である。具体的には、希土類-Mg-Ni系合金をその熔融状態から高速移動する冷却体上に射出して、板厚10~3

00 μ m程度の薄帯を得る方法が挙げられる。このような急冷法としては、単ロール法や双ロール法が挙げられる。これらの方法では溶湯温度、冷却ロールの材質や表面性、冷却ロールの回転数、冷却ロールの冷却水温、ノズル径、ガス圧などの条件を適宜設定することによって、合金を安定して製造することができる。また、単ロール法や双ロール法以外に、ガスアトマイズ法などの手法を用いてもよい。

【0031】上記したような合金化工程で得られた希土類-Mg-Ni系合金は、铸造後の均質化や所望の結晶構造を得るための熱処理を施すことが好ましい。ここで、所望の結晶構造とは、合金主相がCe₂Ni₃型、CeNi₂型、Gd₂Co₃型およびPuNi₂型のいずれかの結晶構造、もしくは類似の結晶構造を有する相から選ばれる少なくとも1つの相を含む構造である。

【0032】均質化および結晶構造制御のための熱処理は、真空中あるいは不活性雰囲気中にて、300°C以上でかつ合金の融点未満の温度で行うことが好ましい。この熱処理温度が300°C未満の場合には、均質化効果および結晶構造制御効果を十分に得ることが困難となる一方、熱処理温度が合金の融点以上となると、希土類元素などの酸化やMg蒸発による組成変動などを引き起こすことになる。

【0033】上記した熱処理工程は、具体的にはまず希土類-Mg-Ni系合金を真空熱処理炉に投入し、1 \times 10⁻⁴Pa程度まで真空排気した後、例えば300°Cまで昇温して炉内にアルゴンガスを導入する。アルゴンガスによる雰囲気圧はMgの蒸発を抑制するために、0.1MPa程度とすることが好ましい。その後、炉内を処理温度まで昇温し、所定時間保持することにより熱処理する。

【0034】熱処理温度は、具体的には600~1100°Cの範囲に設定することが好ましく、さらには800~1000°Cの範囲とすることが好ましい。また、熱処理時間が10分未満の場合には結晶化が不均一となり、一方10時間を超えると合金表面の酸化、Mg蒸発による組成変動が大きくなるおそれがあることから、熱処理時間は10分から10時間までの範囲とすることが好ましく、より好ましくは5~10時間の範囲である。さらに、熱処理中のMgの蒸発を抑制するために、グラファイト製タイトボックスなどを用いることが好ましい。

【0035】上述したような本発明の水素吸蔵合金の製造方法においては、Mgを含む母合金として、低融点の希土類-Mg系母合金を用いていることから、この母合金を溶解する際の溶湯温度を下げるができる。この際、希土類-Mg系母合金を投入する溶湯として、希土類-Ni系合金溶湯を用いることで、溶湯温度をより一層下げることができる。

【0036】これらによって、Mgの蒸発による組成変動を抑制することが可能となるため、所望の合金組成を有する希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金を容易にかつ

安定して得ることができる。これは水素吸蔵合金の特性の向上および安定化に大きく寄与するものである。さらに、溶湯温度の低下は量産レベルでの生産性の向上につながるため、希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金の製造コストを低減することが可能となる。

【0037】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0038】実施例1~10および比較例1~2

まず、下記の表1に示す希土類-Mg系母合金の組成となるように、それぞれ希土類元素とMgを秤量し、これらをマグネシアるつばに投入した。溶解炉内を十分に真空排気した後、炉内にアルゴンガスを0.1MPaまで導入し、高周波誘導加熱にてこれら各素材を溶解することによって、希土類-Mg系母合金インゴットをそれぞれ得た。なお、表1中のミッシュメタル(Lm)は93原子%のLa、1原子%のCe、3原子%のPrおよび3原子%のNdからなるものである。

【0039】次に、下記の表1に示す希土類-Mg-Ni系合金の組成になるように、それぞれ得られた希土類-Mg系母合金、希土類元素、ミッシュメタルおよびその他の素材を秤量した。Ni、Fe、Coの各素材のみをマグネシアるつば内に投入し、その他の素材はそれぞれ添加用カップにセットした。

【0040】溶解炉内を真空排気した後、まずるつば内のNi、Fe、Coのみを真空中で高周波誘導加熱により溶解した。次いで、炉内にアルゴンガスを0.1MPaまで導入し、この合金溶湯中に添加用カップにセットした希土類元素とミッシュメタルを添加して、希土類-Ni系合金溶湯をそれぞれ得た。

【0041】各希土類-Ni系合金溶湯の温度を十分に低下させた後、希土類-Mg系母合金およびその他の元素を添加した。このような希土類-Mg-Ni系合金溶湯を十分に攪拌した後、水冷鑄型に鑄造することによって、それぞれ希土類-Mg-Ni系合金インゴットを得た。

【0042】得られた各合金インゴットを内標準ICP発光分光法とNiジメチルグリオキシム重量法により定量分析し、これら各合金のMgおよび希土類元素の含有量を定量して、その減少量を表1に併記した。ここでMgおよび希土類元素の減少量は、それぞれ(定量された合金中のMg含有量)/(配合時のMg量) \times 100(%)、(定量された合金の希土類元素含有量)/(配合時の希土類元素量) \times 100(%)により求めた。

【0043】なお、表1における比較例1、2は、Mgを含む母合金としてMg-Ni系母合金を用いたものである。

【0044】

【表1】

	Mg-希土類系 母合金組成	希土類-Mg-Ni系合金組成	Mgの 減少量 (%)	希土類元素 の減少量 (%)
実施例 1	Mg0.45La0.55	(Mg0.30La0.70)(Ni0.95Co0.03Al0.02)3.6	2.1	1.1
実施例 2	Mg0.30La0.70	(Mg0.20La0.80)(Ni0.94Co0.02Al0.02Mn0.02)3.7	1.8	1.0
実施例 3	Mg0.40La0.45Y0.15	(Mg0.20La0.70Y0.10)(Ni0.96Co0.03Al0.01)3.4	1.7	0.9
実施例 4	Mg0.30La0.70	(Mg0.10La0.90)(Ni0.94Co0.03Cu0.02B0.01)3.5	1.5	0.8
実施例 5	Mg0.70La0.30	(Mg0.60La0.40)(Ni0.95Co0.04Fe0.01)3.8	2.3	1.2
実施例 6	Mg0.50La0.50	(Mg0.25La0.75)(Ni0.94Co0.03Al0.02B0.01)3.3	1.7	0.9
実施例 7	Mg0.45La0.40Y0.15	(Mg0.25La0.65Y0.10)(Ni0.96Co0.02Al0.01Ga0.01)3.8	1.8	1.0
実施例 8	Mg0.55La0.45	(Mg0.35La0.65)(Ni0.94Al0.03Mn0.02B0.01)3.5	2.0	1.1
実施例 9	Mg0.60La0.40	(Mg0.45La0.55)(Ni0.97Co0.02Si0.01)3.4	2.1	1.1
実施例 10	Mg0.40La0.60	(Mg0.20La0.80)(Ni0.94Co0.03Al0.02B0.01)3.9	1.7	0.8
比較例 1	Mg0.33Ni0.67	(Mg0.30La0.70)(Ni0.95Co0.02Al0.03)3.5	13.5	7.5
比較例 2	Mg0.67Ni0.33	(Mg0.25La0.75)(Ni0.04Fe0.94Al0.02)3.4	21.3	8.1

【0045】表1から明らかなように、希土類-Mg系母合金をNi溶湯または希土類-Ni系合金溶湯に添加することにより合金化した、実施例1～10の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、Mgの蒸発量が比較例1～2の合金に比べ少なく、組成変動が抑制されていることがわかる。比較例1、2の合金のMg蒸発量が大いなのは、Mg-Ni系母合金を用いているからである。

【0046】実施例11～23および比較例3～4
まず、下記の表2に示す希土類-Mg系母合金の組成となるように、それぞれ希土類元素とMgを秤量し、アルゴンガスを0.1MPaまで導入した高周波誘導炉にて、これら各素材を溶解することによって、希土類-Mg系母合金インゴットをそれぞれ得た。なお、表2中のミッシュメタル(Lm)は55原子%のLa、1原子%のCe、11原子%のPrおよび33原子%のNdからなるものである。

【0047】次に、下記の表2に示す希土類-Mg-Ni系合金の組成になるように、それぞれ得られた希土類-Mg系母合金、希土類元素、ミッシュメタルおよびその他の素材を秤量した。Ni、Fe、Coの各素材のみをマグネシアるつば内に投入し、その他の素材はそれぞれ添加用カップにセットした。

【0048】溶解炉内を真空排気した後、まずるつば内のNi、Fe、Coのみを真空中で高周波誘導加熱により溶解した。次いで、炉内にアルゴンガスを0.1MPaまで導入し、この合金溶湯中に添加用カップにセットした希土類元素とミッシュメタルを添加して、希土類-Ni系合金溶湯をそれぞれ得た。

【0049】各希土類-Ni系合金溶湯の温度を十分に低下させた後、希土類-Mg系母合金およびその他の元素を添加した。このような希土類-Mg-Ni系合金溶湯を十分に攪拌した後、水冷鑄型に鑄造することによって、それぞれ希土類-Mg-Ni系合金インゴットを得た。

【0050】これら各合金インゴットをグラファイト製タイトボックス中にセットし、アルゴン雰囲気中で980℃×10時間の条件で熱処理した。このようにして得た各合金インゴットをキレート滴定法とICP法により定量分析し、これら各合金のMgおよび希土類元素の含有量

を定量して、それらの減少量を表2に併記した。Mgおよび希土類元素の減少量は、実施例1と同様にして求めた。

【0051】この後、上記した各合金インゴットを粗粉碎し、さらにハンマーミルにより微粉碎し、得られた粉碎粉を篩に通して75μm以下の粒度に分級した。各水素吸蔵合金粉末について、粉末X線回折法により主相の結晶構造を同定した。各実施例の結晶構造を表2に併記した。

【0052】なお、表2における比較例3、4は、Mgを含む母合金として、Mg-Ni系母合金およびMg-希土類系母合金を用いたものである。

【0053】次に、上記した実施例11～23および比較例3、4による水素吸蔵合金の電池材料としての特性を評価するために、以下に示すような手順で各電池用水素吸蔵合金を用いた電極を形成し、それら各電極の放電容量と充放電サイクル寿命を測定した。

【0054】まず、各合金粉と電解銅粉末を重量比で1:1の割合で混合し、この混合体1gを錠剤成形機(内径10mm)を用いて、約10⁸MPaの圧力で5分間加圧することによりペレットをそれぞれ作製した。これら各ペレットをNi製網体で挟み込み、周囲をスポット溶接すると共に、Niのリード線をスポット溶接することにより、合金電極(負極)をそれぞれ作製した。

【0055】次いで、得られた各負極をそれぞれ対極である焼結式ニッケル電極と共に、8規定の水酸化カリウム水溶液に浸漬して負極容量規制の電池をそれぞれ構成した。これらを25℃の恒温槽中で、水素吸蔵合金1g当たり200mAの電流(200mA/g)で3時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.5Vになるまで放電を行う、充放電サイクル試験を行った。

【0056】充放電サイクル試験における最大放電容量および充放電サイクル寿命(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)の測定結果を表2に併記した。

【0057】

【表2】

	Mg-希土類系 母合金組成	希土類-Mg-Ni系合金組成	Mgの 減少量 (%)	希土類元素 の減少量 (%)	主相の 結晶構造	放電容量 (mAh/g)	サイクル寿命 (回)
実施例 11	Mg0.50La0.50	(Mg0.25La0.75)(Ni0.94Co0.04Mn0.02)3.4	2.1	1.0	Ca2Ni7	384	530
実施例 12	Mg0.35La0.60Y0.05	(Mg0.24La0.75Y0.01)(Ni0.97Co0.02Al0.01)3.6	1.8	0.8	CaNi3	412	580
実施例 13	Mg0.30La0.60Nd0.10	(Mg0.20La0.75Nd0.05)(Ni0.96Co0.02Al0.01Si0.01)3.4	1.7	0.8	Ca2Ni7	430	545
実施例 14	Mg0.25La0.75	(Mg0.10La0.90)(Ni0.94Co0.04Cu0.01B0.01)3.5	1.5	0.7	Ca2Ni7	393	518
実施例 15	Mg0.80La0.20	(Mg0.60La0.40)(Ni0.95Co0.04Fe0.01)3.4	2.3	1.1	PuNi3	388	563
実施例 16	Mg0.50La0.50	(Mg0.25La0.75)(Ni0.94Co0.03Al0.02Mn0.01)3.6	1.7	0.9	Ca2Ni7	425	540
実施例 17	Mg0.40La0.60	(Mg0.25La0.75)(Ni0.96Co0.03Ga0.01)3.8	1.8	1.0	CaNi3	404	532
実施例 18	Mg0.70La0.30	(Mg0.35La0.65)(Ni0.94Co0.03Al0.02Mn0.01)3.7	2.0	1.2	Ca2Ni7	390	528
実施例 19	Mg0.50La0.50	(Mg0.45La0.55)(Ni0.96Co0.02Si0.01Cr0.01)3.4	2.1	1.1	PuNi3	387	543
実施例 20	Mg0.35La0.65	(Mg0.25La0.75)(Ni0.94Co0.03Al0.02B0.01)3.5	1.7	1.0	CaNi3	423	538
実施例 21	Mg0.65La0.35	(Mg0.55La0.45)(Ni0.98Co0.01Al0.01)3.6	1.8	1.0	PuNi3	402	553
実施例 22	Mg0.30La0.60Y0.10	(Mg0.25La0.70Y0.05)(Ni0.92Co0.04Al0.02Fe0.02)3.4	1.6	0.9	Gd2Co7	397	579
実施例 23	Mg0.30La0.70	(Mg0.25La0.75)(Ni0.94Co0.03Al0.02Cr0.01)3.5	1.3	0.8	Ca2Ni7	413	534
比較例 3	Mg0.33Ni0.67	(Mg0.25La0.75)(Ni0.96Al0.02Mn0.02)3.4	12.8	6.8	Ca2Ni7	320	412
比較例 4	Mg0.40La0.60	(Mg0.20La0.80)(Ni0.98Co0.01Al0.01)1.8	1.6	0.9	MgCu2	120	372

【0058】表2から明らかなように、希土類-Mg系母合金をNi溶湯または希土類-Ni系合金溶湯に添加することにより合金化した、実施例11～23の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、Mgの蒸発量が比較例3の合金に比べて少なく、組成変動が抑制されて、高い放電容量が得られていることが分かる。

【0059】比較例3の合金において、Mg蒸発量が大きいのは希土類-Mg系母合金を用いずに、Mg-Ni系母合金を用いているからである。また、比較例4の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金の放電容量が小さいのは、NiとT元素の合計含有量が3以下であるからであ

る。

【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の水素吸蔵合金の製造方法によれば、Mgの蒸発による組成変動を抑制することができることから、Mg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金の組成を容易にかつ安定して制御することが可能となる。これは水素吸蔵合金の特性の向上および安定化に大きく寄与するものである。さらに、水素吸蔵合金作製時の溶湯温度を下げるため、量産レベルでの生産性、ひいては製造コストを低減することが可能となる。